

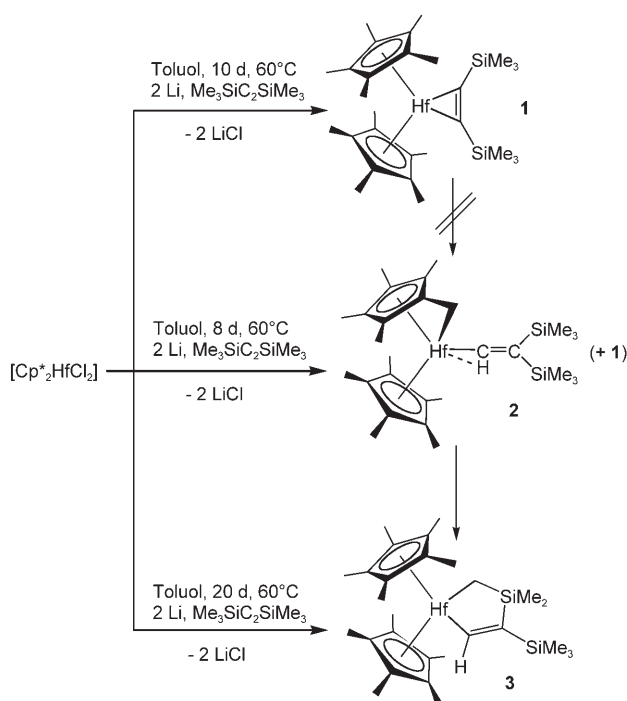
# Tandem-Aktivierung von Si-C- und C-H-Bindungen bei Decamethylhafnocen und Bis(trimethylsilyl)acetylen\*\*

Torsten Beweries, Vladimir V. Burlakov, Marc A. Bach, Stephan Peitz, Perdita Arndt, Wolfgang Baumann, Anke Spannenberg, Uwe Rosenthal,\* Biswarup Pathak und Elovathingal D. Jemmis\*

Die ungewöhnlich hohe Reaktivität von Hafnocenkomplexen – im Vergleich zu den Titan- und Zirkonium-Analoga – konnte kürzlich überzeugend bei der Funktionalisierung von koordiniertem  $N_2$  und bei der Kupplung von  $CO_2$  mit  $N_2$  zu Hydrazinderivaten demonstriert werden.<sup>[1,2]</sup> Unterschiede in Struktur und Bindung wurden ebenfalls gefunden,<sup>[3]</sup> etwa im Verhältnis von  $\sigma$ - und  $\pi$ -Bindungsanteilen bei Metallocenkomplexen von Dienen (*s-cis*- $\eta^4$ -Dien). Für Hafnium ist der  $\sigma$ -Bindungsanteil höher, weshalb die Hf-C-Bindungen kürzer sind als die Zr-C-Bindungen. Hier berichten wir über eine ungewöhnliche Tandem-Aktivierung von Si-C- und C-H-Bindungen bei Decamethylhafnocen und Bis(trimethylsilyl)acetylen, die nicht bei vergleichbaren Titan- und Zirkoniumkomplexen eintritt.

Die Komplexierung von Bis(trimethylsilyl)acetylen durch Decamethylhafnocen führt zum dreigliedrigen Hafnacyclopropen  $[Cp^*_2Hf(\eta^2-Me_3SiC_2SiMe_3)]$  (**1**;  $Cp^* = \eta^5-C_5Me_5$ ).<sup>[4a]</sup> Überraschenderweise waren bis vor kurzem nur die analogen Titan- und Zirkoniumverbindungen bekannt, die ihrerseits

eine vielfältige Chemie aufweisen.<sup>[5]</sup> Unsere ersten Reduktionsexperimente mit  $[Cp^*_2HfCl_2]$ ,  $Me_3SiC\equiv CSiMe_3$  und Magnesium in THF zeigten, dass diese für die Synthese von Titan- und Zirkonocen-Alkinkomplexen erfolgreiche Methode bei Hafnocen-Alkinkomplexen völlig versagt. Die Ursache dafür ist die bevorzugte Ringöffnung von THF am Hafnocenkomplex.<sup>[4b]</sup> Wenn dagegen  $[Cp^*_2HfCl_2]$  mit  $Me_3SiC\equiv CSiMe_3$  und Lithium in Toluol zur Reaktion gebracht wird, kann der gewünschte Komplex **1** in 45 % Ausbeute isoliert werden (Schema 1).<sup>[4a]</sup> Offensichtlich ist die konkurrierende Koordination von THF und Alkin am Haf-



Schema 1. Synthese der Komplexe **1**, **2** und **3**.

niumzentrum der Grund für das Fehlschlagen aller Synthesversuche mit Magnesium in THF.

Um einen tieferen Einblick in diese Systeme zu bekommen, wurde die Reaktion von  $[Cp^*_2HfCl_2]$  mit Li und  $Me_3SiC\equiv CSiMe_3$  in Toluol genauer untersucht. Bei Experimenten mit kürzerer Reaktionszeit wurde zusätzlich zum Alkinkomplex **1** auch der Komplex **2** gefunden, bei dem eine

[\*] T. Beweries, M. A. Bach, S. Peitz, Dr. P. Arndt, Dr. W. Baumann, Dr. A. Spannenberg, Prof. Dr. U. Rosenthal  
Leibniz-Institut für Katalyse e.V.  
an der Universität Rostock  
Albert-Einstein-Straße 29a, 18059 Rostock (Deutschland)  
Fax: (+49) 381-1281-51176  
E-Mail: uwe.rosenthal@catalysis.de  
Homepage: <http://www.catalysis.de>

B. Pathak, Prof. E. D. Jemmis  
Indian Institute of Science  
Department of Inorganic and Physical Chemistry  
Bangalore-560012 (Indien)  
Fax: (+91) 80-2360-1552  
E-Mail: jemmis@ipc.iisc.ernet.in

Dr. V. V. Burlakov  
A. N. Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds  
Russian Academy of Sciences  
Vavilov Str. 28, 117813 Moskau (Russland)

[\*\*] Wir danken Dr. Marko Hapke für Vorschläge und Diskussionen zu diesem Manuskript. Dankbar sind wir unseren technischen Mitarbeiterinnen Regina Jesse und Petra Bartels für ihre Hilfe bei den Experimenten. Finanzielle Unterstützung durch die DFG (GRK 1213), den DAAD-DST (Indisch-Deutsches Projektbezogenes Personenaustauschprogramm), CMSD – University of Hyderabad und die Russian Foundation for Basic Research (Projekt-Nummer 05-03-32515) werden dankend erwähnt.

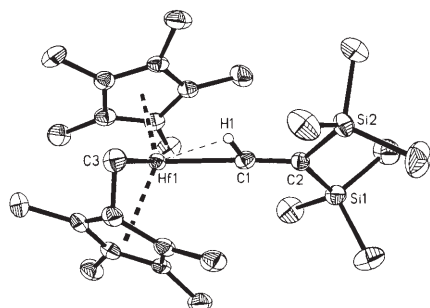
Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://www.angewandte.de> zu finden oder können beim Autor angefordert werden.

C-H-Bindung einer Methylgruppe des Cp\*-Liganden unter Bildung einer Hf-C-Bindung reagiert hat (Schema 1). Dieser Komplex, der in Form hellgrüner Kristalle isoliert werden konnte, enthält einen Vinylidenkomplex, der formal aus dem Alkin  $\text{Me}_3\text{SiC}\equiv\text{CSiMe}_3$  durch Wanderung einer  $\text{Me}_3\text{Si}$ -Gruppe von einem zum anderen Kohlenstoffatom (eventuell über den Vinylidenkomplex **B**, siehe Schema 2) gebildet wird. Diesen Prozess kann man als Tandem-Aktivierung der C-H-Bindung einer Methylgruppe eines Cp\*-Liganden und einer Si-C-Bindung des Alkins am Hafniumzentrum auffassen.

Längere Reaktionszeiten ergaben eine Rückführung des H-Atoms zum Cp\*-Liganden, die unter Aktivierung einer C-H-Bindung einer Methylgruppe des  $\text{Me}_3\text{Si}$ -Substituenten zum Metallacyclus **3** führt. Der Nachweis von **2** als unerwartetem Intermediat für die Bildung von **3** konnte auch experimentell durch direkte Umwandlung von **2** in **3** geführt werden.

Während der isolierte Komplex **2** beim Erhitzen in Toluol den reinen Komplex **3** ergibt, tritt unter den gleichen Bedingungen keine Umwandlung von **1** in die anderen Komplexe ein. Die Bildung der Komplexe **1** und **2** (und daraus von **3**) erfolgt parallel. Die Methylgruppen des Cp\*-Liganden konkurrieren also mit jenen der  $\text{Me}_3\text{Si}$ -Substituenten um eine Wechselwirkung mit dem Hafniumzentrum, wobei alternativ entweder **2** oder **3** entsteht.

Das Strukturprinzip der nahezu linearen Hf-C $\alpha$ -C $\beta$ -Einheit ( $174.8^\circ$ ) und ein der agostischen Wechselwirkung der C $\alpha$ -H-Bindung mit dem Hafniumzentrum in **2** (Hf1-H1  $2.08(5)$  Å; Abbildung 1) analoges Motiv wurden bereits



**Abbildung 1.** Molekülstruktur von Komplex **2** im Kristall. (Mit Ausnahme von H1 wurden alle Wasserstoffatome weggelassen.) Die Schwingungsellipsoide entsprechen 30% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

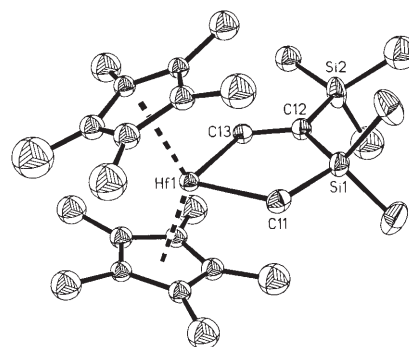
früher im Komplex  $[\{\eta^5\text{-}1,3\text{-(SiMe}_2\text{CH}_2\text{P}(\text{Pr})_2)_2\text{C}_5\text{H}_3\}\text{Hf}=\text{CHPh}(\text{Cl})]$  gefunden (Hf-H  $1.93(3)$  Å, Hf-C $\alpha$ -C $\beta$   $67.8(4)^\circ$ ).<sup>[6]</sup>

Das Signal für das vinyliche H-Atom erscheint im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum als Dublett bei 2.51 ppm ( $^3J_{\text{H,H}}=1.7$  Hz), und im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum befindet sich das Dublettsignal für das C $\alpha$ -Atom extrem tieffeldverschoben bei 261.5 ppm ( $J_{\text{C,H}}=62$  Hz).

Der Komplex **2** reorganisiert sich unter Rückbildung der freien Methylgruppe am Cp\*-Liganden zum Komplex **3**, was die C-H-Aktivierung einer  $\text{Me}_3\text{Si}$ -Methylgruppe in  $\beta$ -Position zum Metallzentrum erfordert. In Bezug auf das Ausgangsalkin wandert eine  $\text{Me}_3\text{Si}$ -Gruppe von einem Alkin-Kohlenstoffatom zum anderen, und eine Methylgruppe unterliegt einer C-H-Aktivierung. Die resultierende  $\text{CH}_2$ -Gruppe wird

am Hafniumzentrum gebunden, und der fünfgliedrige Ring von **3** wird gebildet. Die Wechselwirkung des Alkins mit dem Hafniumzentrum führt damit durch eine Si-C- und eine C-H-Aktivierung zu **2** bzw. **3**. Vergleichbare Reaktionen treten nicht für Titan- und Zirkoniumkomplexe auf.

Der Metallacyclus **3** wurde als hellgelber kristalliner Feststoff in 64 % Ausbeute isoliert. Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum weist drei Singulettsignale bei  $\delta=0.27$  ( $\text{Me}_3\text{Si}$ ), 0.45 ( $\text{SiMe}_2$ ) und 0.41 ppm ( $\text{CH}_2$ ) auf. Das Signal der  $\text{CH}$ -Gruppe findet man tieffeldverschoben bei 8.43 ppm. Die beobachtete Wellenzahl  $\tilde{\nu}(\text{C}=\text{C})=1461\text{ cm}^{-1}$  zeigt deutlich den Doppelbindungscharakter der C12-C13-Bindung im fünfgliedrigen Ring, der auch durch die Bindungslänge von  $1.381(15)$  Å belegt wird (Abbildung 2).

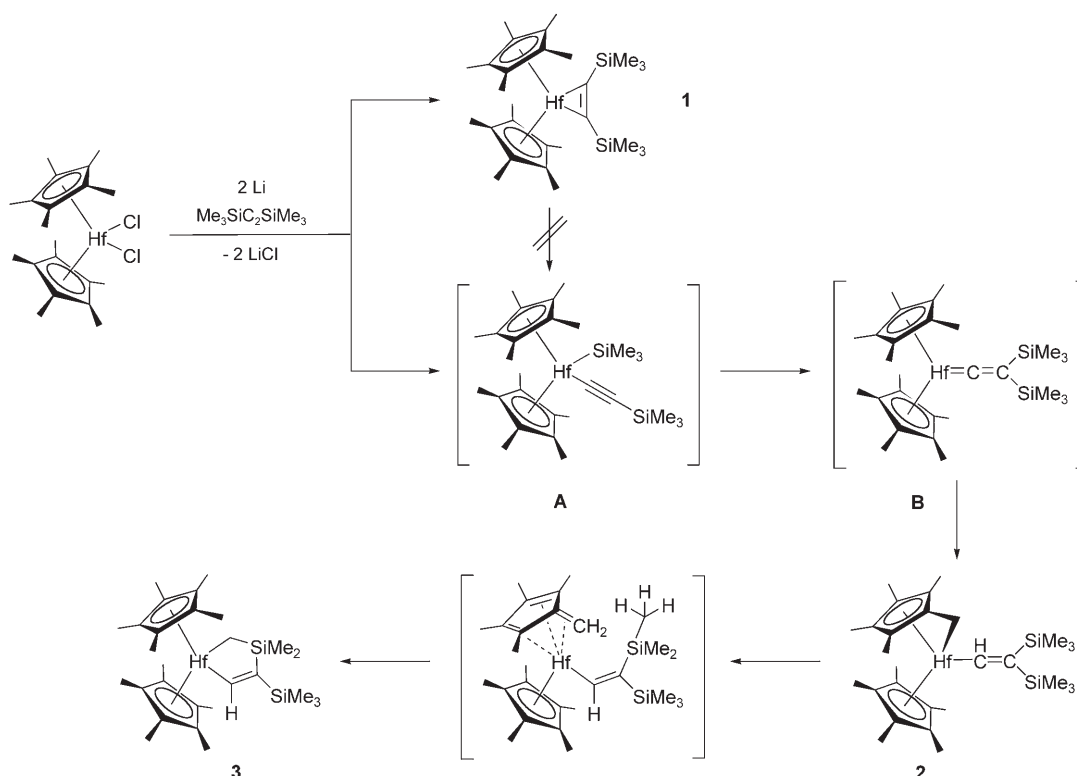


**Abbildung 2.** Molekülstruktur von Komplex **3** im Kristall (ohne Wasserstoffatome; fehlgeordnete Gruppen sind nur in einer Position dargestellt). Die Schwingungsellipsoide entsprechen 30% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Wie kann man die Bildung der Komplexe **2** und **3** verstehen, die ausschließlich für Hf und nicht für Ti und Zr erfolgt? Sehr wahrscheinlich wird während der Synthese von **1** unabhängig und gleichzeitig zu dessen Bildung eine C-Si-Bindung gespalten. Dabei entsteht der Acetylidkomplex  $[\text{Cp}^*\text{Hf}(\text{SiMe}_3)(\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3)]$  (**A**), der durch eine Silylgruppen-Wanderung den Vinylidenkomplex  $[\text{Cp}^*\text{Hf}=\text{C}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2]$  (**B**) ergibt (Schema 2). Wir haben keine direkten experimentellen Beweise für diese Intermediate, aber ähnliche Reaktionen sind bekannt. Beispielsweise haben Jones et al. solche C-Si-Spaltungen für Pt und Ni beschrieben,<sup>[7]</sup> und Werner und Mitarbeiter berichteten über die Bildung von Vinylidenkomplexen ausgehend von Bis(trimethylsilyl)acetylen-Rhodium-Komplexen.<sup>[8]</sup>

Die alternative C-Si-Spaltung<sup>[9a]</sup> in  $\text{Me}_3\text{SiC}\equiv\text{CSiMe}_3$  durch Reaktion mit Lithium unter Bildung von  $\text{Me}_3\text{SiC}\equiv\text{CLi}$  und  $\text{LiSiMe}_3$  konnte experimentell ausgeschlossen werden. Weder die nachfolgende Reaktion mit  $[\text{Cp}^*\text{HfCl}_2]$  unter Salzeliminierung zu **A**, noch die Umsetzung von  $[\text{Cp}^*\text{HfCl}_2]$  mit  $\text{LiSiMe}_3$  und eventuell gebildetem  $\text{HC}\equiv\text{CSiMe}_3$  zu **3** (in Analogie zu Untersuchungen von Mori et al. an Zirkoniumkomplexen)<sup>[9b]</sup> kommen damit als Bildungswege in Frage.

Im vermuteten Vinyliden-Intermediat **B** konkurrieren die Methylgruppen des Cp\*-Liganden mit jenen der  $\text{Me}_3\text{Si}$ -Gruppen um die Wechselwirkung mit dem Hafniumzentrum. Die C-H-Aktivierung zu **2** ist höchstwahrscheinlich kinetisch



**Scheme 2.** C-H- und Si-C-Aktivierung bei der Bildung von **2** und **3**.

begünstigt und gibt mit der Zeit den thermodynamisch stabileren Komplex **3**.

Dichtefunktionaltheoretische Untersuchungen (DFT; B3LYP/LANL2DZ)<sup>[10]</sup> an analogen Strukturen für Hf, Zr und Ti stützen die in Schema 2 wiedergegebenen mechanistischen Vorstellungen. Die berechneten Strukturen sind in guter Übereinstimmung mit den experimentell gefundenen und wurden durch Berechnung der harmonischen Schwingungsfrequenzen als lokale Minima der Energiehyperfläche bestätigt (Tabelle 1).

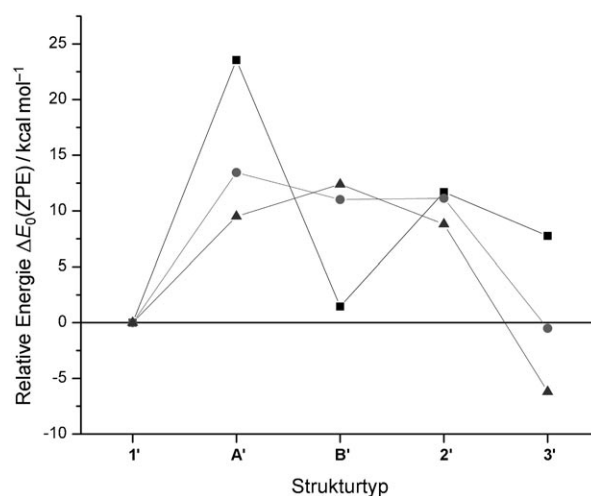
**Tabelle 1:** Relative Energien der Strukturen in Schema 2 sowie der entsprechenden Ti- und Zr-Analoga.<sup>[a]</sup>

Strukturtyp <sup>[b]</sup>	$\Delta E_0(\text{ZPE})$		
	Ti	Zr	Hf
<b>A'</b>	23.55	13.45	9.51
<b>B'</b>	1.45	11.02	12.39
<b>2'</b>	11.69	11.14	8.81
<b>3'</b>	7.76	−0.51	−6.20

[a] Angaben in kcal mol<sup>−1</sup> bezogen auf  $E_0(\text{ZPE}) = 0$  für den Strukturtyp **1'**.

[b] Der Strich bedeutet Ersatz von Hf in der Formel durch M mit M = Ti, Zr, Hf.

In Übereinstimmung mit den experimentellen Beobachtungen ist die Energie des Strukturtyps **3'** relativ zu der des Strukturtyps **1'** ( $\Delta E_0(\text{ZPE})$ ) für Hafnium am niedrigsten (Abbildung 3 und Tabelle 1). Die großen Energieunterschiede zwischen den Strukturtypen **1'** und **A'** behindern die Bildung von **A'** für Ti und Zr und die darauf aufbauenden Fol-

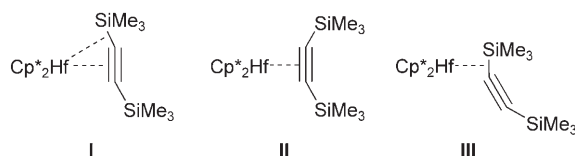


**Abbildung 3.** Relative Energien der Strukturtypen **1'**–**3'**, **A'** und **B'** für Hf (▲), Ti- (■) und Zr-Zentralatome (●).

gereaktionen. Weitere Untersuchungen zu mechanistischen Details der Umwandlung von **2** in **3** sind im Gange. Die Ergebnisse weiterführender Rechnungen an verwandten Systemen mit einer variierenden Zahl an Methylgruppen am Cyclopentadienylliganden und am Si-Atom entsprechen weitgehend denen für die permethylierten Strukturen.

Die hier beschriebene Tandem-Spaltung von Si-C- und C-H-Bindungen an  $\text{Me}_3\text{SiC}\equiv\text{CSiMe}_3$  durch Hafnocen ist von genereller Bedeutung für die Organometallchemie der Gruppe 4. Das Fragment  $\{\text{Cp}^*_2\text{Hf}\}$  kann als reaktive Spezies

während der Reaktion alternativ zwei unterschiedliche Bindungen in  $\text{Me}_3\text{SiC}\equiv\text{CSiMe}_3$  angreifen: die  $\text{C}\equiv\text{C}$ -Bindung und die  $\text{Si}-(\text{C}_2)$ -Bindung. Hinsichtlich der Wahl zwischen diesen beiden Möglichkeiten kann man darüber spekulieren, ob die Bildung von **A** über einen Komplex mit einem Alkinliganden in *trans*-Konformation erfolgt. Eine ähnliche Situation für eine solche Wahl wurde in den Komplexen  $[\text{Cp}_2\text{M}(\eta^2\text{-trans-Me}_3\text{SiC}_2\text{SiMe}_2\text{-H})]$  ( $\text{M} = \text{Ti, Zr}$ ) gefunden. Dort konkurrieren die  $\text{C}\equiv\text{C}$ - und die  $\text{Si}-\text{H}$ -Bindung von  $\text{Me}_3\text{SiC}\equiv\text{CSiMe}_2-\text{H}$  um eine Koordination an das Metallzentrum.<sup>[11]</sup> In beiden Fällen verhindern die sperrigen  $\text{Cp}^*$ -Liganden die *trans*-Koordination unter Komplexierung beider Funktionalitäten („Und“-Fall, **I**) und begünstigen die *cis*-Koordination mit selektiver Komplexierung nur einer Funktionalität („Oder“-Fälle **II** und **III**, Schema 3).



**Schema 3.** Variable Wechselwirkungen des Hafniumzentrums mit zwei Bindungen für die Komplexierung von  $\text{Me}_3\text{SiC}\equiv\text{CSiMe}_3$ .

Wegen der stärkeren Wechselwirkungen von Hafnocen werden auch ungewöhnliche Bindungsaktivierungen möglich, die für die Titanocen- und Zirconocen-Analoga nicht bekannt sind, z. B. intermolekular für  $\text{N}_2$  und Arylisocyanate,<sup>[1]</sup>  $\text{N}_2$  und  $\text{CO}_2$ ,<sup>[2]</sup> Butadien<sup>[3]</sup> und  $\text{THF}$ <sup>[4]</sup> oder auch intramolekular gleichzeitig für  $\text{Cp}^*$ -Liganden und  $\text{Me}_3\text{Si}$ -Substituenten. Diese gesteigerte Reaktivität sollte stets beachtet werden, wenn Hafniumkomplexe synthetisiert oder in Katalysen angewendet werden.

## Experimentelles

Alle Versuche wurden unter Ausschluss von Sauerstoff und Feuchtigkeit unter Argon als Schutzgas mit Schlenk-Technik ausgeführt. Die verwendeten Lösungsmittel wurden von Natriumtetraethylaluminat abdestilliert und unter Argon aufbewahrt.  $[\text{Cp}^*_2\text{HfCl}_2]$  wurde von der Firma MCAT bezogen. Spektrometer: MS: MAT 95-XP (Thermo Electron) – NMR: Bruker AV 400. Chemische Verschiebungen ( $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ) relativ zu  $\text{SiMe}_4$  und bezogen auf Signale des verwendeten Lösungsmittels ( $[\text{D}_6]\text{Benzol}$ ,  $\delta_{\text{H}} = 7.16$ ,  $\delta_{\text{C}} = 128.0$ ); Zuordnung mithilfe von DEPT-, NOE- und Korrelationsexperimenten. – Schmelzpunkte: abgeschmolzene Kapillaren, Büchi 535. – Elementaranalysen: Leco CHNS-932.

Kristallstrukturanalysen von **2** und **3**: STOE-IPDS-Diffraktometer, graphitmonochromatisierte  $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung, Strukturlösung mit Direkten Methoden (SIR 2004),<sup>[12]</sup> Verfeinerung mit voller Matrix nach dem Kleinste-Quadrate-Verfahren gegen  $F^2$  (SHELXL-97),<sup>[13]</sup> Strukturdarstellung: XP (Bruker AXS). **2**:  $\text{C}_{28}\text{H}_{48}\text{HfSi}_2$ ,  $M_r = 619.33$ , Raumgruppe  $P2_1/c$ , monoklin,  $a = 17.1796(4)$ ,  $b = 9.9693(2)$ ,  $c = 17.1403(4)$  Å,  $\beta = 91.496(2)^\circ$ ,  $V = 2934.6(1)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.402$  g cm<sup>-3</sup>, 29 101 gemessene, 4065 symmetrieunabhängige Reflexe, davon 3661 beobachtet ( $I > 2\sigma(I)$ ),  $R1 = 0.031$ ,  $wR2$  (alle Daten) = 0.079, 292 Parameter. **3**:  $\text{C}_{28}\text{H}_{48}\text{HfSi}_2$ ,  $M_r = 619.33$ , Raumgruppe  $P2_1/m$ , monoklin,  $a = 8.5591(5)$ ,  $b = 14.982(1)$ ,  $c = 12.0572(8)$  Å,  $\beta = 107.832(5)^\circ$ ,  $V = 1471.9(2)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 2$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.397$  g cm<sup>-3</sup>, 19 046 gemessene, 2700 symmetrieunabhängige Reflexe, davon 2553 beob-

achtet ( $I > 2\sigma(I)$ ),  $R1 = 0.045$ ,  $wR2$  (alle Daten) = 0.118, 99 Parameter.

CCDC-640820 (**2**) und CCDC-640819 (**3**) enthalten die ausführlichen kristallographischen Daten zu dieser Veröffentlichung. Die Daten sind kostenlos beim Cambridge Crystallographic Data Centre über [www.ccdc.cam.ac.uk/data\\_request/cif](http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif) erhältlich.

**2**: Zu einer Suspension von  $[\text{Cp}^*_2\text{HfCl}_2]$  (1.77 g, 3.4 mmol) und fein geschnittenem Lithium (0.10 g, 14.8 mmol) in Toluol (15 mL) wurde Bis(trimethylsilyl)acetylen (0.80 mL, 3.6 mmol) gegeben. Die Mischung wurde 8 Tage bei 60°C gerührt. Anschließend wurden alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt, und der Rückstand wurde bei 55°C mit *n*-Hexan (15 mL) extrahiert. Beim Abkühlen auf Raumtemperatur bildeten sich im Filtrat hellgrüne Kristalle von **2**, die nach Filtration, Waschen mit kaltem *n*-Hexan und Trocknen im Vakuum in 0.34 g Ausbeute (16%) isoliert wurden. Schmp. 145°C (Zers.) unter Ar. C,H-Analyse (%) für  $\text{C}_{28}\text{H}_{48}\text{HfSi}_2$ : ber.: C 54.30, H 7.81; gef.: C 53.30, H 7.66 (wegen der Bildung von SiC wurden zu geringe Werte für C erhalten). IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 1240$  (m,  $\text{SiMe}_3$ ), 1503 cm<sup>-1</sup> (m,  $\text{C}\equiv\text{C}$ ).  $^1\text{H}$ -NMR (400 MHz,  $[\text{D}_6]\text{Benzol}$ , 297 K):  $\delta = 0.19$  (s, 9H,  $\text{SiMe}_3$ ), 0.32 (s, 9H,  $\text{SiMe}_3$ ), 1.47, 1.68, 1.70, 1.87 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 1.84 (s, 15H,  $\text{Cp}^*$ ), 1.97 (d,  $^2J_{\text{H,H}} = 6.8$  Hz, 1H,  $\text{CH}_2$ ), 2.51 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 1.7$  Hz, 1H,  $\text{CH}$ ), 2.56 ppm (dd,  $^2J_{\text{H,H}} = 6.8$  Hz,  $^3J_{\text{H,H}} = 1.7$  Hz, 1H,  $\text{CH}_2$ ).  $^{13}\text{C}$ -NMR:  $\delta = 0.8$  ( $\text{SiMe}_3$ ), 1.4 ( $\text{SiMe}_3$ ), 10.4, 10.4, 12.9, 13.2 ( $\text{C}_5\text{Me}_4$ ), 11.9 ( $\text{C}_5\text{Me}_4$ ), 55.7 ( $^1J_{\text{C,H}} = 143$  Hz,  $\text{CH}_2$ ), 114.0 ( $\text{C}_5\text{Me}_4$ ), 114.8, 116.3, 116.7, 117.5, 122.2 ( $\text{C}_5\text{Me}_4$ ), 160.1 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ ), 261.5 ppm ( $^1J_{\text{C,H}} = 62$  Hz,  $\text{CH}$ ).  $^{29}\text{Si}$ -NMR:  $\delta = -9.2$  ( $\text{SiMe}_3$ ),  $-5.8$  ppm ( $\text{SiMe}_3$ ). MS (70 eV, EI-MS):  $m/z$ : 620  $[M]^+$ .

**3**: Zu einer Suspension von  $[\text{Cp}^*_2\text{HfCl}_2]$  (2.26 g, 4.4 mmol) und fein geschnittenem Lithium (0.15 g, 21.6 mmol) in Toluol (30 mL) wurde Bis(trimethylsilyl)acetylen (1.02 mL, 4.5 mmol) gegeben. Die Mischung wurde 20 Tage bei 60°C gerührt. Anschließend wurden alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt, und der Rückstand wurde mit *n*-Hexan ( $3 \times 15$  mL) extrahiert. Nach dem Filtrieren wurde das Filtrat auf die Hälfte seines Volumens eingeeengt und auf  $-78^\circ\text{C}$  gekühlt. Dabei bildeten sich innerhalb von 24 h hellgelbe Kristalle von **3**, die nach dem Dekantieren der Mutterlauge, Waschen mit kaltem *n*-Hexan und Trocknen im Vakuum in 1.72 g Ausbeute (64%) isoliert wurden. Schmp. 215°C unter Ar. C,H-Analyse (%) für  $\text{C}_{28}\text{H}_{48}\text{HfSi}_2$ : ber.: C 54.30, H 7.81; gef.: C 54.22, H 7.71. IR (Nujol-verreibung):  $\tilde{\nu} = 1461$  cm<sup>-1</sup> (m,  $\text{C}\equiv\text{C}$ ).  $^1\text{H}$ -NMR (400 MHz,  $[\text{D}_6]\text{Benzol}$ , 297 K):  $\delta = 0.27$  (s, 9H,  $\text{SiMe}_3$ ), 0.41 (s, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 0.45 (s, 6H,  $\text{SiMe}_2$ ), 1.80 (s, 30H,  $\text{Cp}^*$ ), 8.43 ppm (s, 1H,  $\text{CH}$ ).  $^{13}\text{C}$ -NMR:  $\delta = 0.7$  ( $\text{SiMe}_3$ ), 5.9 ( $\text{SiMe}_2$ ), 11.7 ( $\text{C}_5\text{Me}_5$ ), 48.2 ( $\text{CH}_2$ ), 117.1 ( $\text{C}_5\text{Me}_5$ ), 164.7 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ ), 242.7 ppm ( $\text{CH}$ ).  $^{29}\text{Si}$ -NMR:  $\delta = -29.2$  ( $\text{SiMe}_2$ ),  $-11.6$  ppm ( $\text{SiMe}_3$ ). MS (CI-MS, Isobutan):  $m/z$ : 621  $[M]^+$ .

Eingegangen am 10. April 2007

Online veröffentlicht am 6. Juli 2007

**Stichwörter:** C-H-Aktivierung · Dichtefunktionalrechnungen · Hafnium · Metallacyklen · Si-C-Aktivierung

- [1] a) W. H. Bernskoetter, A. V. Olmos, J. A. Pool, E. Lobkovsky, P. J. Chirik, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 10696–10697; b) P. J. Chirik, *Dalton Trans.* **2007**, 16–25, zit. Lit.
- [2] W. H. Bernskoetter, E. Lobkovsky, P. J. Chirik, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 2916–2919; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 2858–2861.
- [3] a) C. Krüger, G. Müller, G. Erker, U. Dorf, K. Engel, *Organometallics* **1985**, *4*, 215–223; b) G. Erker, C. Krüger, G. Müller, *Adv. Organomet. Chem.* **1985**, *24*, 1–39.
- [4] a) T. Beweries, V. V. Burlakov, M. A. Bach, P. Arndt, W. Bauermann, A. Spannenberg, U. Rosenthal, *Organometallics* **2007**, *26*, 247–249; b) T. Beweries, U. Jäger-Fiedler, V. V. Burlakov, M. A. Bach, P. Arndt, W. Bauermann, A. Spannenberg, U. Rosenthal, *Organometallics* **2007**, *26*, 3000–3004.

- [5] U. Rosenthal, V. V. Burlakov in *Titanium and Zirconium in Organic Synthesis* (Hrsg.: I. Marek), Wiley-VCH, Weinheim, **2002**, S. 355–389.
- [6] M. D. Fryzuk, P. B. Duval, B. O. Patrick, S. J. Rettig, *Organometallics* **2001**, *20*, 1608–1613.
- [7] a) B. L. Edelbach, R. J. Lachicotte, W. D. Jones, *Organometallics* **1999**, *18*, 4660–4668; b) C. Müller, R. J. Lachicotte, W. D. Jones, *Organometallics* **2002**, *21*, 1190–1196, zit. Lit.
- [8] D. Schneider, H. Werner, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 710–712; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 700–702.
- [9] a) M. Saito, M. Nakamura, T. Tajima, M. Yoshioka, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 1526–1529; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 1504–1507; b) S. Kuroda, F. Dekura, Y. Sato, M. Mori, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 4139–4146.
- [10] a) A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648–5652; b) A. D. Becke, *Phys. Rev. A* **1988**, *38*, 3098–3100; c) C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 785–789; d) P. J. Hay, W. R. Wadt, *J. Chem. Phys.* **1985**, *82*, 299–310; e) Gaussian 03, Revision B.03, M. J. Frisch et al., Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA, **2003**.
- [11] a) A. Ohff, P. Kosse, W. Baumann, A. Tillack, R. Kempe, H. Görls, V. V. Burlakov, U. Rosenthal, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 10399–10400; b) M.-F. Fan, Z. Lin, *Organometallics* **1997**, *16*, 494–496; c) N. Peulecke, A. Ohff, P. Kosse, W. Baumann, A. Tillack, A. Spannenberg, R. Kempe, V. V. Burlakov, U. Rosenthal, *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 1852–1861.
- [12] M. C. Burla, R. Caliendo, M. Camalli, B. Carrozzini, G. L. Cascarano, L. De Caro, C. Giacovazzo, G. Polidori, R. Spagna, *J. Appl. Crystallogr.* **2005**, *38*, 381.
- [13] G. M. Sheldrick, SHELXL-97, Program of Crystal Structure Refinement, Universität Göttingen, **1997**.